

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151347

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41J 2/21

B41M 5/00

(21)Application number : 07-334363

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : YAMAMOTO MAYUMI
TAKIZAWA YOSHIHISA
SANADA MIKIO

(54) INK SET AND METHOD FOR INK JET RECORDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink set expressing a sharp edge in high color concentration, giving no irregular line thickenings in the pictures and generating no boundary bleedings in the pictures when adjacently printed with different color inks and capable of forming clear color pictures, even a recording paper having a high degree of sizing is used in recording the color pictures by an ink jet.

SOLUTION: This ink set is prepared by combining two or more different color inks. Each ink contains a dye and a liquid medium as essential components. At least one color ink contains a high molecular weight material, and the other ink having a different color from that of the preceding ink contains a water soluble dye and an amphoteric compound. An ink jet recording using this ink set is performed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151347

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	E
2/21			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
B 4 1 M 5/00				1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-334363

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 山本 真由美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 滝沢 吉久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 真田 幹雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットでカラー画像を記録した場合に、サイズ度の高い記録紙を用いた場合にも高い色濃度でシャープなエッジを有し、且つ画像に不規則な線太りがなく、更に色の異なるインクを隣接して印字した場合にも画像の境界滲みを発生せずに、鮮明なカラー画像を形成し得るインクセットの提供。

【解決手段】 異なる2色以上のインクを組み合わせたインクセットであって、各インクが染料及び液媒体を必須成分とし、少なくとも1色のインク中に高分子物質が含まれ、且つ該インクと異なる色のインク中に水溶性染料と両性イオン化合物とが含まれていることを特徴とするインクセット、及び該インクセットを用いたインクジェット記録方法等。

(2)

1

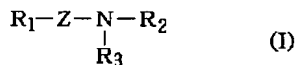
【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる2色以上のインクを組み合わせたインクセットを用いて被記録材上にインクジェット記録方式でカラー画像を記録する際に用いられるインクセットにおいて、インクが染料及び液媒体を必須成分とし、少なくとも1色のインク中に高分子物質が含まれ、且つ該インクと異なる色のインク中に水溶性染料と両性イオン化合物とが含まれていることを特徴とするインクセット。

【請求項2】 少なくとも1色のインクを構成する染料がアニオン性染料であって、且つ該インク中に含まれる高分子物質が水溶性のアニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーであり、該インクと異なる色のインクを構成する染料がカチオン性染料であって、且つ該インク中に両性イオン化合物が同時に含まれている請求項1に記載のインクセット。

【請求項3】 少なくとも1色のインクを構成する染料がカチオン性染料であって、且つ該インク中の高分子物質が水溶性のカチオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーであり、該インクと異なる色のインクを構成する染料がアニオン性染料であって、且つ該インク中に両性イオン化合物が同時に含まれている請求項1に記載のインクセット。

【請求項4】 両性イオン化合物が、両性界面活性剤或いは下記一般式(I)で示される化合物である請求項1に記載のインクセット。



(式中、 R_1 は炭素数1～48のアルキル基又は水素原子を表し、 R_2 は $(CH_2)_a-X_1$ 又は水素原子を表し、 a は1～4のいずれかの整数とする。 R_3 は $(CH_2)_b-X_2$ 又は R_4-Y 又は水素原子を表し、 b は1～4のいずれかの整数とする。 R_4 は炭素数1～48のアルキル基又は水素原子を表す。 Z は $(NR_5C_1H_2)_c(NHC_nH_{2n})_d$ を表し、 l 及び n は2～4のいずれかの整数、 $c+d$ は0～50のいずれかの整数とする。 Y は $(NR_6C_mH_{2m})_e(NHC_pH_{2p})_f$ を表し、 m 及び p は2～4のいずれかの整数、 $e+f$ は0～50のいずれかの整数とする。 R_5 は $(CH_2)_g-X_3$ を表し、 g は1～4のいずれかの整数とする。 R_6 は $(CH_2)_h-X_4$ を表し、 h は1～4のいずれかの整数とする。 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、夫々、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、スルホン基、スルホン基の塩又は水素原子からなる群から選ばれる。又、 R_2 及び R_3 が夫々水素原子である時、 c 及び e が共に0になることはなく、又、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 が全て水素原子になることもない)

【請求項5】 高分子物質の重量平均分子量が3,000～100,000の範囲である請求項1に記載のインクセット。

【請求項6】 両性イオン化合物の分子量が100～

2

3,000の範囲である請求項1に記載のインクセット。

【請求項7】 2色以上のインクを組み合わせるインクジェット記録方式で被記録材上にカラー画像を記録するインクジェット記録方法において、請求項1～請求項6に記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 カラー画像を被記録材上に印字した直後に該印字物を加熱乾燥せしめる機構が設けられたインクジェット記録装置により記録を行う請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 インクジェット記録装置の記録方式が、熱エネルギーを利用したインクジェット記録方式である請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも2色以上の複数の色のインクを用い、これらの原色インクを組合わせて被記録材上にカラー画像を記録する際に使用するインクセット及びインクジェット記録方法に関し、とりわけ、インクジェット方式による画像記録において十分な画像濃度を有し、鮮明で高品質な画像の得られるインクセット及びこれを用いるインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、高電圧印加による静電吸引方式、圧電素子を用いてインク(着色インク)に機械的振動または変位を与える方式、インクを加熱した際にインクが発泡する圧力を利用する方式等、種々のインク吐出方式によりインクの小滴を発生させ、これを飛翔させて紙等の被記録材にインクを付着し、インクドットを形成させて記録を行うものであり、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録方式である。

【0003】上記の様なインクジェット記録方式を用いて記録された記録画像は、例えば、被記録材として、普通紙や所謂インクジェット記録用紙等を用いて記録がされた場合には表面画像観察用として、或いは被記録材として透光性を有する被記録材を用いて記録がされた場合には、スライドやOHP(オーバーヘッドプロジェクター)等の光学機器によりスクリーン等へ投影して観察する際に用いられるものとして、更に、カラー印刷のポジ版を作製する際の色分解版として、又、液晶等のカラーディスプレイに用いるCMF(カラーモザイクフィルター)として使用する等、種々の用途に適用される。

【0004】一方、インクジェット記録法によりカラー画像を形成する場合には、減法混色法による記録方法が代表的な方法として挙げられる。減法混色法によりカラー画像が形成される場合には、一般にシアン(C)、マゼンタ(M)及びイエロー(Y)の3原色が使用されて

50

(3)

3

いる。

【0005】この3原色を同一画素に混合して（即ち、異色のインク滴を、同一画素に重ねて付着させて記録して）表現することのできる色は、基本的には次の四色であり、C、M及びYの3原色によって表される色は、基本的には、C、M、Y、R、G、B及びBkの七色となる。これらの七色で構成される多色画像はフォールスカラー画像と称されている。

- (1) C+M→B（ブルー）
- (2) C+Y→G（グリーン）
- (3) M+Y→R（レッド）
- (4) C+M+Y→Bk（ブラック）

即ち、この様な記録方法によって記録を行う場合には、基本的にはC、M及びYの3原色用の3つの色の異なるインクを用意しておけばよいことになる。

【0006】しかしながら、C、M及びYの3原色インクによってBkを表す場合には、C、M及びYの3原色のインク滴を重ねてBkが印字され、しかも各色のインクについて同程度の容量のインク滴が用いられる為、3つのインク滴が重なって付着して被記録材上に形成されたBkドットが、Bk以外の色に記録された部分のドットと比較して必要以上に拡大し、その部分に線の太りを生じ不自然な画像となったり、その部分のインク量が多い為に被記録材によるインク吸収不良を起こすという問題がある。更に、記録が行われる場合、一般にBkによって記録される頻度が高い為、この問題は重要である。

【0007】この為、Bkを表す場合には、一般的には、C、M及びYの3原色インクに加えてBkインクが追加されて4色のインクが使用されている。ところが、上記した様に、C、M、Y及びBkの4色のインクを用いて記録を行う場合に、B、G、及びRの印字部分においては、色の異なる2種類のインク滴が重ね打ちされる。この際、特に被記録材がサイズ剤を含む上質紙である場合には、増量したインク滴を吸収するのにある程度の時間を要する為、吸収する間に被記録材の断面方向に限らず、紙の繊維間のあらゆる方向の空隙にインク滴が入り込むことが生じる。この結果、不均一なドットを形成し、不規則な線太り、所謂フェザリングを生じ、記録画像のエッジ部がシャープさに欠けた不鮮明画像となってしまうという問題がある。更に、色の異なる2種類のインク滴を隣接させて打ち込んだ場合にも、これらの色の境界部においてインクが未定着のまま部分的に混じり合う結果、異色間の境界滲みが生じ、不鮮明な画像となるという問題がある。

【0008】以上の様な問題を解決する1つの方法として、被記録材へのインク滴の浸透速度を速くすることが考えられる。この様にすれば、各色インクの表面張力が低下され、被記録材への濡れ性を向上させることが実現できる。しかしながら、表面張力を低下させたインクでは、被記録材上で必要以上にドットが拡大して線太りを

4

生じたり、又、浸透速度が速くなることで色材の被記録材内部への沈み込みが著しくなって、色濃度の低下が起り得る。

【0009】特にBkインクは、先に述べた様に画像の場合にもよく使われるが、文字を記録する場合には更に使用頻度が高い。そこで、文字にした際のBkインクの色濃度を他色よりも高くし、しかも不自然な線太りのないシャープなエッジを形成させた方が、見た目の印象がより好ましい画像となる。そこで、例えば、多色インクのうちのBkのみをある程度高い表面張力のインクで記録して被記録材への浸透速度を下げると、確かに高い色濃度を有する鮮明な黒色画像が得られる。しかしながらこの様にした場合には、Bkインクと他色インクが重ねられた場合に生じるフェザリングの問題や、Bk画像と隣接する他色画像との境界滲みの問題が解消されなくなってしまう。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、2色以上のインクによってカラー画像を記録するインクジェット記録方法において、特に汎用性の高いサイズ度の高い記録紙を用いた場合にも、高い色濃度でシャープなエッジを有するカラー画像を形成し得るインクジェット記録方法及びその様なインクセットを提供することにある。又、2以上の色の異なるインクを同時に重ねて印字した場合にも、画像に不規則な線太りがなく、且つ色の異なる2つのインクを用いて隣接して印字を行った場合にも画像の境界滲みを発生することのない、鮮明なカラー画像を形成し得るインクジェット記録方法及びその様なインクセットを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成することが出来る。即ち、本発明は、異なる2色以上のインクを組み合わせたインクセットを用い被記録材上にインクジェット記録方式でカラー画像を記録するインクジェット記録方法において使用される、インクが染料及び液媒体を必須成分とし、少なくとも1色のインク中に高分子物質が含まれ、且つ該インクと異なる色のインク中に水溶性染料と両性イオン化合物とが含まれていることを特徴とするインクセット、及び該インクセットを用いたインクジェット記録方法である。

【0012】より具体的には、例えば、インクセットの構成を、少なくとも1色のインクに含まれる染料がアニオン染料であり、同じく該インク中に含まれる高分子物質が、アニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを含む水溶性の非カチオン性高分子物質であり、更に、その他の色のインクに含まれる染料がカチオン染料であり、且つ同時に該インク中に両性イオン化合物を含むものとするか、或いは、少なくとも1色のインクに含まれる染

(4)

5

料がアニオン染料であり、同じく該インクに含まれる高分子物質が、カチオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを含む水溶性の非アニオン性高分子物質であり、更に、その他の色のインクに含まれる染料がアニオン染料であり、且つ同時に該インク中に両性イオン化合物を含むものとする。尚、これらの場合に、高分子物質及び両性イオン化合物が1つのインク中に同時に存在しても勿論よい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。先ず、本発明のインクセットの作用について説明する。例えば、本発明のインクセットの好ましい態様を例にとりて説明すると、インクセットを構成している少なくとも1色のインクの構成成分に、アニオン染料と、アニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを含む水溶性の非カチオン性高分子物質とを用い、更に、該インクの色とは異なる他の色のインクの構成成分に、カチオン染料と、両性イオン化合物とを併用することによって、異なる2色以上のインクを、ほぼ同時に重ね打ちしたり、或いはいずれかのインクが被記録材上で乾燥状態になる以前にその色と異なる色のインクを隣接させて打ち込んだりした場合に、インクの混色を抑制することが出来る。この結果、得られるカラー画像の不定形な線太りによるフェザリングや、隣接する異色間の境界滲みを軽減することが可能となる。即ち、上記した用な構成成分を有する異なる2色のインクを隣接させて打ち込んだ場合、各々のインクを構成している色素であるアニオン性染料とカチオン性染料の染料同士が、接触した時点で反応して不溶性の塩を形成する為に、急激な液体間の混色を抑制することが出来る。しかし、これだけでは、反応不溶化の速度よりも、2色のインクの液体間での拡散速度が上回っているので混色抑制効果は不十分である。

【0014】従って、この効果をより充分なものにする為に、前述した液体間の拡散速度を更に抑える必要がある。それには、先ず、一方のインク中に含まれる両性イオン化合物が有するところのアニオン性基が、該インク中のカチオン性染料が有するところのカチオン性基のいずれかと会合して、インクの液媒体中での染料の見かけ上の分子量を増大させる。そして、そのインクとは異なる色のインクに含まれている高分子物質により、分子量の増大した一方のインクの染料分子が絡めとられる格好となって、両インクの拡散が妨げられることで実現し得る。このとき、高分子物質が非ノニオン性であれば、イオン性を有する他方のインクの染料、又は染料と両性イオン化合物との会合体と更に会合し得るので、2色のインクの定着時での境界滲みはより効果的に防止される。

【0015】又、以上の場合とは逆に、少なくとも1色のインクの構成成分に、カチオン性染料とカチオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを含む水溶性の非アニオ

6

ン性高分子物質とを用い、更に、その他の色のインクに、アニオン染料と両性イオン化合物とを用いる場合でも全く同様の作用がある。尚、いずれの場合にも高分子物質や両性イオン化合物は、1色のインク中に共存していてもよい。更に、本発明においては、両性イオン化合物と染料分子とを会合させて分子量を増大させたり、高分子物質をインク中に含有させている為、インク定着時の乾燥による増粘速度が上昇し、同時に被記録材の表面下への浸透性が抑えられドット径の拡大と不均一な線太りが抑えられる。この為、記録画像のエッジがシャープになりしかも高い色濃度を得ることが出来る。

【0016】上記した構成を有する本発明のインクセットは、インクジェット記録方式に好ましく用いられるが、更に、異なる2色の色のインクの液体間の拡散をより効果的に抑制し、又、液体間の境界面での混色をより効果的に抑制する為には、カラー画像を被記録材上に印字した直後に該印字物が乾燥される様にして記録するのが好ましい。この為には、印字した直後の印字物を強制的に加熱乾燥する機構が設けられているインクジェット記録装置を用いて記録を行い、インクの即乾性を高める様にするのが好ましい。この際に使用するインクを強制的に加熱乾燥する方法としては、いずれの方法でもよいが、例えば、加熱ロール、赤外線ヒーター等を用いる方法が好ましく使用される。

【0017】次に、本発明のインクセットを構成する成分について説明する。本発明のインクセットにおいては、少なくとも1色のインク中に高分子物質が含まれ、且つ該インクと異なる別の色のインク中に水溶性染料と両性イオン化合物とが含まれている。又、本発明の好ましいインクセットの態様としては、例えば、第1のインクを、ある色のアニオン性染料と、水溶性のアニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーとから構成し、更に、第2のインクを、第1のインクと異なる色のカチオン性染料と、両性イオン化合物とを同時に含むもので構成し、これらの第1及び第2のインクを組み合わせるインクセットとしたもの、或いはこれとは逆に、第1のインクを、ある色のカチオン性染料と、水溶性のアニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーとから構成し、第2のインクを、第1のインクとは異なる色のアニオン性染料と、両性イオン化合物とを同時に含むもので構成し、これらを組み合わせるインクセットとしたものが挙げられる。

【0018】先ず、上記に例示した様な構成を有する本発明のインクセットについて説明する。本発明のインクセットを構成する第1のインクは、水溶性染料と水溶性高分子物質を適当な液媒体に溶解して得られる水溶性インクである。この様な水溶性インク中における水溶性染料としては、下記に示す様なアニオン性染料及びカチオン性染料が用いられ。又、インク中における染料の濃度は所望に応じて適宜決定されるが、通常は、0.1～1

(5)

7

5重量%、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは1~5重量%の範囲とするのが望ましい。

【0019】先ず、アニオン染料としては、既存のものでも新規に合成したものでも、適度な色調と濃度とを有するものであれば、直接染料、酸性染料及び反応性染料等、大抵のものを使用することが出来る。又、これらのうちのいずれかを混合して用いることも出来る。アニオン染料の具体的なものとしては、例えば、下記の様なもの

C. I. ダイレクトブラック 17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、

C. I. ダイレクトイエロー 8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110、

C. I. ダイレクトレッド 2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、230、

C. I. ダイレクトブルー 1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226、

C. I. アシッドブラック 2、48、51、52、110、115、156、

C. I. アシッドイエロー 1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99、

C. I. アシッドレッド 6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289、

C. I. アシッドブルー 1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、117、127、138、158、161、

C. I. リアクティブブラック 1、8、12、13、

C. I. リアクティブイエロー 2、3、17、25、37、42、

C. I. リアクティブレッド 7、12、13、15、17、20、23、24、31、42、45、46、59、

C. I. リアクティブブルー 4、5、7、13、14、15、18、19、21、26、27、29、32、38、40、44、100、

C. I. フードブラック 1、2、

C. I. フードイエロー 3、

8

C. I. フードレッド 87、92、94、

【0020】又、カチオン染料としては、例えば、下記の様なもの

C. I. ベーシックブラック 2、8、

Aizen Cathilon Black SBH、BXH、SH、ACH、MH、TH (保土ケ谷化学製) Sumiacryl Black B、R、AP、B P、CP、FFP (住友化学製)

Diacryl Supra Black GSL、R SL、ESL (三菱化成製)

C. I. ベーシックイエロー 1、11、13、19、25、33、36、

C. I. ベーシックレッド 1、2、9、12、13、38、39、92、

C. I. ベーシックブルー 1、3、5、9、19、24、25、26、28、45、54、65、

【0021】本発明のインクセットを構成する第1のインクにおいて、上記した様な水溶性染料と共に用いられる水溶性高分子物質としては、染料がアニオン性染料の場合には、水溶性のアニオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーを用い、染料がカチオン性染料の場合には、水溶性のカチオン性ポリマー又はノニオン性ポリマーが用いられる。この様な水溶性高分子物質としては、既存のものでも、又、新規に合成したものでも、インクに必要な適度な物性と、本発明の目的を達成し得る性能が得られるものであれば、大抵のものを好適に使用することが出来る。

【0022】先ず、アニオン性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸又はそのアルカリ塩類、ポリメタクリル酸又はそのアルカリ塩類、スチレン-アクリル酸共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-マレイン酸共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-メタクリル酸共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体又はそのアルカリ塩類、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体又はそのアルカリ塩類、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体又はそのアルカリ塩類、アルギン酸又はそのアルカリ塩類、カルボキシメチルセルロース等の多糖類又はそのアルカリ塩類、硫酸ポリビニル又はそのアルカリ塩等が挙げられる。尚、前記アルカリ塩類とは、ナトリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ金属塩の他、アンモニウム塩、アルキルアミン塩、アルカノールアミン塩等が挙げられ、これらを単独ないし数種類を適宜組み合わせ使用することが出来る。

【0023】ノニオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエ

(6)

9

チルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル誘導体、セルロース、メチルセルロース、エチルオキシエチルセルロース等の多糖類、アルギン酸多価アルコールエステル、水溶性尿素樹脂、デキストリン誘導体、カゼイン、ポリビニルエーテル化合物、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又は両者の共重合体を含むポリアルキレンオキサイド等が挙げられ、これらを単独ないしは数種類を適宜組み合わせて使用することが出来る。

【0024】カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリイソプロピレンイミン等を含むポリアルキレンイミン類、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドポリアミンエピクロールヒドリンを含むポリアミン類、水溶性アニリン樹脂及びその塩類、ポリチオ尿素及びその塩類、水溶性カチオン化アミノ樹脂、ポリビニルピリジン及びその塩類、ポリアクリルアミドカチオン変性物等が挙げられ、これらを単独ないし数種類を適宜組み合わせて使用することが出来る。

【0025】又、これらの水溶性高分子物質のインク中における分子量は、重量平均分子量で、3,000~100,000、好ましくは3,000~50,000、より好ましくは3,000~20,000の範囲のものを使用するのが望ましい。分子量が3,000よりも小さいものを使用すると、添加の効果が得られず適当でなく、又、分子量が100,000よりも大きいと、インクの粘度が大きくなりすぎる為、好ましくない。又、この様な水溶性高分子物質のインク中における濃度は、所望に応じて適宜決定されるが、通常は0.001~20重量%、好ましくは0.01~15重量%、より好ましくは0.01~10重量%の範囲とするのが好ましい。

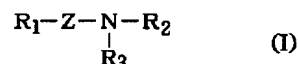
【0026】次に、本発明のインクセットを構成する第2のインクを構成する構成材料について説明する。第2のインクには、前記した様に水溶性染料と両性イオン化合物とが含まれ、これらを適当な液媒体に溶解することによって得られる。この際に使用される水溶性染料の種類や含有量は、上記した第1のインクの場合と同様である。

【0027】又、本発明のインクセットを構成する第2のインクの構成成分として用いられる両性イオン化合物としては、既存のものでも、又、新規に合成したものでも、インクに要求される適度な物性と、本発明の目的を達成し得る性能が得られれば大抵のものを好適に使用することが出来る。両性イオン化合物には、両性界面活性剤が含まれるが、これらは本発明において好適に用いられる。両性界面活性剤としては、具体的には例えば、疎水基原料が炭素総数8~18の直鎖及び分岐アルキルアミン、不飽和アルキルアミン、アルキル脂肪酸、アルキルハライド等であり、親水基原料がポリアミン類、モノクロ酢酸塩、アクリル酸、カプロラクタム、マレイン酸、クロルアルキルスルホン酸塩、アミノスルホン酸

10

塩、エチレンオキサイド、アミノエチルエタノールアミン、硫酸化剤等から合成されるものであり、ベタイン型化合物、アミノ酸誘導体、イミダゾリン誘導体等が挙げられ、これらを単独ないしは数種類を適宜組み合わせて使用することが出来る。

【0028】更に、本発明において用いられる両性イオン化合物としては、上記した様な両性界面活性剤の他、下記一般式(I)で示される化合物も好適に使用することが出来る。



(式中、 R_1 は炭素数1~48のアルキル基又は水素原子を表し、 R_2 は $(CH_2)_a-X_1$ 又は水素原子を表し、 a は1~4のいずれかの整数とする。 R_3 は $(CH_2)_b-X_2$ 又は R_4-Y 又は水素原子を表し、 b は1~4のいずれかの整数とする。 R_4 は炭素数1~48のアルキル基又は水素原子を表す。 Z は $(NR_5C_1H_2)_1c(NHC_nH_{2n})_d$ を表し、 1 及び n は2~4のいずれかの整数、 $c+d$ は0~50のいずれかの整数とする。 Y は $(NR_6C_mH_{2m})_e(NHC_pH_{2p})_f$ を表し、 m 及び p は2~4のいずれかの整数、 $e+f$ は0~50のいずれかの整数とする。 R_5 は $(CH_2)_g-X_3$ を表し、 g は1~4のいずれかの整数とする。 R_6 は $(CH_2)_h-X_4$ を表し、 h は1~4のいずれかの整数とする。 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、夫々、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、スルホン基、スルホン基の塩又は水素原子からなる群から選ばれる。又、 R_2 及び R_3 が夫々水素原子である時、 c 及び e が共に0になることはなく、又、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 が全て水素原子になることもない。)

【0029】上記した様な両性イオン化合物の分子量は、100~3,000の範囲とするのが好ましく、更に好ましくは、200~2,500の範囲のものをを用いる。分子量が100よりも小さいと、所望の効果の程度が少なく好ましくない。一方、分子量が3,000以上であると、インク粘度が高くなりすぎ好ましくない。

【0030】更に、上記した様な本発明のインクセットを構成する第1及び第2のインクは、上記した染料等が液媒体に溶解されて構成されるが、この際に用いられる液媒体としては、水と有機溶剤との混合物を用いるのが好ましい。液媒体を混合形態とすると、極めて長期間(例えば、6ヶ月或いは1年以上)に亘ってインクの物性変化或いは化学的性質(例えば、pH値)の変化が抑制されているという利点がある。

【0031】又、用いられる有機溶剤としては、下記に挙げる様な水溶性有機溶剤の中から所望に応じて適宜に選択されて使用される。具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、 i so- n -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、 sec -ブチルアルコール、 $tert$ -ブチルアル

(7)

11

コール、i s o -ブチルアルコール、アミルアルコール、n -ヘキサノール、シクロヘキサノール等の炭素数1 ~ 7 のアルキルアルコール類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、チオジグリコール、ブチレングリコール、グリセリン等のアルキレン基が2 ~ 6 個の炭素原子を含む多価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（又はエチル或いはプロピル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル或いはブチル）エーテル、ジエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、ポリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等のアルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノ又はジエーテル類（全炭素数は3 ~ 8 個）；2 -ピロリドン、N -メチル-2 -ピロリドン等の窒素含有5員環ケトン類； α -バレローラクトン、 ϵ -カプロラクトン、ブチラクトン等のオキシカルボン酸の分子内エステル類；モルホリン、ジメチルイミダゾリジンスルホラン等を挙げることが出来る。

【0032】上記した様な水溶性有機溶剤のインク中における含有量は、一般には5 ~ 90 %、好ましくは10 ~ 80 %、より好ましくは10 ~ 50 %の範囲であり、水の含有量は、一般には10 ~ 90 %、好ましくは10 ~ 70 %、より好ましくは20 ~ 70 %の範囲内とされていることが望ましい。

【0033】以上の様にして調合される本発明で使用する各種のインクは、特に、サイズ度の高い被記録材との親和性に優れ、高速記録性、記録画像の光学濃度、色調、耐水性、耐摩擦性或いは耐光性に特に優れている。又、保存安定性、信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性或いは連続記録性等に優れた実用的なインクである。

【0034】本発明で使用する各種インクには、上記した様な各種成分の他に、更に、インクの物性値を改善する目的で種々の添加剤を使用してもよい。例えば、pH調整剤、尿素の様な結晶性有機化合物の乾燥防止剤、粘度調整剤、種々の界面活性剤等の表面張力調整剤、防カビ或いは殺菌剤等が挙げられる。或いは又、インクの液滴を帯電させ偏向することによって記録を行う方式が採用される場合には、添加剤として特に比抵抗調整剤を挙げることが出来る。

【0035】本発明は、以上の様な優れた特性を有する所望の物性値に調合した各色インクを調製し、少なくとも異なる2色以上のインクを組み合わせたインクセットとし、種々のインクジェット記録方式にこれを適用することによって、高濃度で高品位の画像が形成される。即

12

ち、本発明では、上記で述べた物性を有する2色以上のインクを使用し、インクジェット方式により画像を形成することによって、所期の目的を達成する。本発明のインクジェット記録方法に適用されるインクジェット方式としては、従来公知の方式を何れも使用することが出来る。即ち、ピエゾ振動子の機械的振動を利用して液滴を発生させるタイプの記録ヘッドを有する記録装置以外の種々のインクジェット記録装置も好ましく用いられる。例えば、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーの形で記録信号を与え、液滴を発生させて記録を行う装置等にも好適に用いられる。尚、本発明に用いる黒色インク又はカラーのインクは、サインペン、万年筆等の筆記具用のインクに使用されてもよい。但し、筆記具用のインクとして使用する場合には、粘度、表面張力等をはじめ、種々の特性を筆記具用に調整する必要がある。

【0036】以下、上記した記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させて記録を行う本発明に適用される記録装置について説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を、図1、図2及び図3に示す。

【0037】ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない。）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

【0038】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録材25に向かって飛翔する。

【0039】図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0040】図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持

(8)

13

される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0041】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0042】51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0043】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキ*



【0048】表1-1：インク組成（実施例1～4）

14

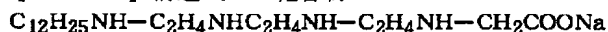
*キャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0044】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0045】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を、更に詳細に説明する。実施例1～6及び比較例1のインクはいずれも、表1及び表2に記載した夫々のインク成分を容器の中で充分に攪拌した後、孔径1 μm のテフロンフィルターで加圧濾過して調製した。尚、表1中の構造式A及びBの化合物は、以下に示されるものである。

【0046】構造式Aの化合物



【0047】構造式Bの化合物

30

(9)

15

16

	第1のインク			第2のインク		
	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量
実施例1	C.I.フードブラック2	3		C.I.ベージックイエロー25	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	ポリエチレングリコール	5	400	ポリエチレングリコール	5	400
	構造式Aの化合物	0.1		ポリアリルアミン塩酸	1	10,000
	イオン交換水	66.9		イオン交換水	66.5	
実施例2	C.I.ダイレクトブラック195	2.5		C.I.ベージックレッド92	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	尿素	5		ポリエチレングリコール	5	400
	ポリアクリル酸	1	10,000	ラウリルベタイン	0.5	
	イオン交換水	66.5		イオン交換水	67	
実施例3	C.I.フードブラック2	3		C.I.ベージックイエロー25	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	ポリエチレングリコール	5	400	ポリエチレングリコール	5	400
	ポリビニルピロリドン	0.1	40,000	構造式Bの化合物	0.2	
	イオン交換水	66.9		イオン交換水	67.3	
実施例4	C.I.ダイレクトブラック195	2.5		C.I.ベージックレッド92	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	尿素	5		ポリエチレングリコール	5	400
	ポリアクリル酸	1	10,000	ラウリルベタイン	0.2	
	イオン交換水	66.5		イオン交換水	67.3	

【0049】表1-2：インク組成（実施例5～6）

(10)

17

18

	第1のインク			第2のインク		
	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量
実施例5	Aizen Cathilon Black BXH (保土ヶ谷化学製)	3		C.I.アシッドレッド 289	3	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	ポリエチレングリコール	5	400	ジエチレングリコール	5	
	ポリエチレンイミン	0.5	10,000	尿素	5	
	イオン交換水	66.5		ポリビニル硫酸ナトリウム	0.5	11,000
	—			ポリオクチルポリアミノエチルグリシン	0.1	
	—			イオン交換水	61.4	
実施例6	C.I.ダイレクトブルー 199	3		C.I.ベーシックレッド 92	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	ポリエチレングリコール	5	400	ポリエチレングリコール	5	400
	ポリビニルアルコール	0.5	10,000	ポリアリルアミン塩酸塩	0.5	10,000
	ラウリルベタイン	0.2		イオン交換水	67.0	
	イオン交換水	66.3		—		

【0050】表2：インク組成（比較例1）

	第1のインク			第2のインク		
	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量	成分	組成比 (重量)	重量平均 分子量
比較例1	C.I.フードブラック2	3		C.I.ベーシックイエロー 25	2.5	
	エチルアルコール	5		エチルアルコール	5	
	エチレングリコール	20		エチレングリコール	20	
	ポリエチレングリコール	5	400	ポリエチレングリコール	5	400
	イオン交換水	67		イオン交換水	67.5	

【0051】〔評価〕本発明の実施例及び比較例のインクを用い、ピエゾ振動子によってインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッド（吐出オリフィス径50μm、ピエゾ振動子駆動電圧60V、周波数4kHz）を有する記録装置によって、表3に示した被記録材にインクジェット記録を行い、以下に述べる評価項目T₁～T₃についての検討を行った。

【0052】T₁：各種被記録材に対する単色印字品位
被記録材に、インクを単独で印字し、単色画像の印字品位を評価した。この場合、ドットのエッジ部分のシャープさ又はフェザリングの程度に特に注目した。表4に、得られた評価結果を下記の評価基準で示した。

（評価判定基準）

- A：ほぼ完璧
B：若干気になるが実用上問題がない程度
C：顕かに問題がある程度
D：所望の画像としての痕跡も見られない程度

【0053】T₂：各種被記録材に対する2色混色印字

品位

被記録材に、Bk、C、M及びYインクのうちいずれか2色を同一点上に重ね打ちした場合の2色混色画像の印字品位を評価した。この場合、ドットの形状や滲みの程度に特に注目した。表4に、得られた評価結果を下記の評価基準で示した。

（評価判定基準）

- A：ほぼ完璧
B：若干気になるが実用上問題がない程度
C：顕かに問題がある程度
D：所望の画像としての痕跡も見られない程度

【0054】T₃：各種被記録材に対する異色ベタの境界滲み

被記録材に、いずれかのインクで印字した直後に、それと隣接する様に異なる色のインクでベタ印字した。この場合の境界滲みに特に注目した。表4に、得られた評価結果を下記の評価基準で示した。

（評価判定基準）

(11)

19

- A：ほぼ完璧
 B：若干気になるが実用上問題がない程度
 C：顕かに問題がある程度
 D：所望の画像としての痕跡も見られない程度

【0055】表3：被記録材の種類

被記録材	分類	メーカー
PB-Paper	上質紙	キヤノン(株)
4024 DP paper	上質紙	ゼロックス
白牡丹	中質紙	本州製紙(株)
官製ハガキ		

20

【0056】（評価結果）下記の表4に、実施例1～6及び比較例1で使用したインク及び得られた画像の特徴について、上記に示したT₁、T₂、T₃の各評価項目についての評価結果を示した。

【0057】表4：実施例及び比較例における評価結果（T₁、T₂、T₃）

	T ₁ ：単色での印字品位		T ₂ ： 2色混色時の印字品位	T ₃ ： 2色間境界の滲み
	第1のインク	第2のインク		
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	B	A	A
実施例3	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A
実施例5	B	A	A	A
実施例6	A	A	A	A
比較例1	A	B	B	D

【0058】表4に示した様に、実施例1～6のインクセットを用いて得られたカラー画像は、いずれの評価（T₁、T₂及びT₃）においても良好な結果が得られた。これに対し、比較例1のインクセットを用いて得られたカラー画像は、全ての評価項目を同時に満たすことはなかった。又、実施例1～6のインクセットを用い、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッド（吐出オリフィス径35μm、発熱抵抗体抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数2kHz）を有するインクジェット記録装置を用いて同様の検討を行ったところ、実施例1～6インクセットを用いたものはいずれも優れた結果が得られた。

【0059】

【発明の効果】以上、説明した様に、本発明によれば、同一の被記録材に対して、特に汎用性の高いサイズ度の高い記録紙においても、高濃度でシャープなエッジを有する高品位の画像が得られる。更に、本発明によれば、異色の2つのインクを重ねて印字した場合に、得られる画像に不規則な線太りがなく、且つ連続して異色の2つのインクによる画像を隣接させて印字した場合の境界滲みのない鮮明なカラー画像を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外

観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 13：ヘッド
- 14：インク溝
- 15：発熱ヘッド
- 16：保護膜
- 17：アルミニウム電極
- 18：発熱抵抗体層
- 19：蓄熱層
- 20：基板
- 21：インク
- 22：吐出オリフィス（微細孔）
- 23：メニスカス
- 24：インク小滴
- 25：被記録材
- 26：マルチ溝
- 27：ガラス板
- 28：発熱ヘッド
- 51：給紙部
- 52：紙送りローラー
- 53：排紙ローラー
- 61：ブレード
- 62：キャップ
- 63：インク吸収体
- 64：吐出回復部
- 65：記録ヘッド

(12)

21

22

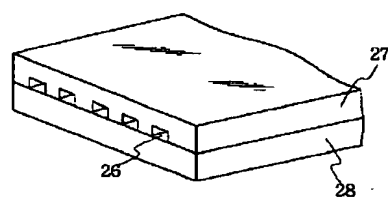
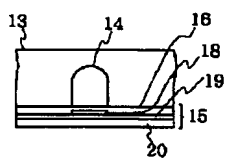
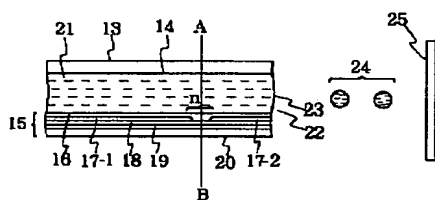
66 : キャリッジ
67 : ガイド軸

68 : モーター
69 : ベルト

【図1】

【図2】

【図3】



【図4】

